

Bibliographic Fields

Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】

特開平 6 - 2 5 3 5 7

(43) 【公開日】

平成 6 年 (1 9 9 4) 2 月 1 日

Public Availability

(43) 【公開日】

平成 6 年 (1 9 9 4) 2 月 1 日

Technical

(54) 【発明の名称】

新規なプロピレン系共重合体およびその製造方法

(51) 【国際特許分類第5版】

C08F210/06 MJH 9053-4J

4/658 MFG 9053-4J

10/06

【請求項の数】

2

【全頁数】

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21) 【出願番号】

特願平 3 - 2 7 5 4 5 7

(22) 【出願日】

平成 3 年 (1 9 9 1) 1 0 月 2 3 日

Parties

Applicants

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 25357

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) February 1 day

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) February 1 day

(54) [Title of Invention]

NOVEL PROPYLENE-BASED COPOLYMER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C08F210/06 MJ H 905 3- 4J

4/658 MFG 905 3- 4J

10/06

[Number of Claims]

2

[Number of Pages in Document]

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 3 - 275457

(22) [Application Date]

1991 (1991) October 2 3 days

(71) [Applicant]

【識別番号】

000003126

【氏名又は名称】

三井東圧化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

Inventors

(72) 【発明者】

【氏名】

井上 則英

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
三井東圧化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】

神野 政弘

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
三井東圧化学株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】

潮村 哲之助

【住所又は居所】

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
三井東圧化学株式会社内

Abstract

(57) 【要約】

【構成】

プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01~30モル%であり、135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した

[Identification Number]

3,126

[Name]

MITSUI TOATSU CHEMICALS INC. (DB 69-053-6982)

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name]

Inoue rule England

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)

(72) [Inventor]

[Name]

Kamino Masahiro

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)

(72) [Inventor]

[Name]

Tide village Tetsunosuke

[Address]

Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Sakae-ku
Kasama-cho 119 0 Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982)

(57) [Abstract]

[Constitution]

isotactic pentad content which consisted of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of propylene and at least one kind, and alkadiene which possesses one internal double bond measured with ¹³C-nmr being 0.5 or greater , content of above-mentioned alkadiene with 0.01 - 30 mole % , intrinsic viscosity [η] which was measured with the tetralin solution of 135 deg C with 0.01 - 10 dl/g , novel propylene-based copolymer and its manufacturing method. where molecular weight degree of dispersal (Mw/Mn) which was

分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体およびその製造方法。

【効果】

このプロピレン系共重合体は容易に変性できるため種々の用途に利用できる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01~30モル%であり、135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体。

【請求項2】

(A)シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

(B)助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の新規プロピレン系共重合体の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は新規プロピレン系共重合体およびその製造方法に関する。

詳しくはプロピレンと特定のアルカジエンとの共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

ポリプロピレン、特にアイソタクチックポリプロピレンはその優れた性質のために多くの

measured with the gel * permeation * chromatography (GPC) is and 1.5 - 4.0 makes feature

[Effect(s)]

As for this propylene-based copolymer easily modified because it is possible, it can utilize in various application.

[Claim(s)]

[Claim 1]

isotactic pentad content which consisted of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of propylene and at least one kind, and alkadiene which possesses one internal double bond measured with ¹³C-nmr being 0.5 or greater , content of above-mentioned alkadiene with 0.01 - 30 mole % , intrinsic viscosity [η] which was measured with the tetralin solution of 135 deg C with 0.01 - 10 dl/g , novel propylene-based copolymer. where molecular weight degree of dispersal (Mw/Mn) which was measured with gel * permeation * chromatography (GPC) is and 1.5 - 4.0 makes feature

[Claim 2]

transition metal compound of Periodic Table Group 4 which designates (A) cyclopentadienyl group、 indenyl group、 fluorenyl group、 or those derivative as ligand

(B) cocatalyst

Under existing of catalyst which consists of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of propylene and at least one kind and alkadiene which possesses one internal double bond are copolymerized manufacturing method. of novel propylene-based copolymer which is stated in Claims first which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards novel propylene-based copolymer and its manufacturing method.

Details regard copolymer and its manufacturing method of propylene and specific alkadiene.

[0002]

[Prior Art]

polypropylene、 especially isotactic polypropylene that is used for many application because of property which is

用途に使用されているが、接着性、染色性が低いという欠点を有している。

【0003】

一方、これらの接着性、染色性を改良する目的でポリマー鎖中に不飽和結合を導入する試みがなされている。

特開昭55-165907号公報、特開昭56-55409号公報、特開昭62-

115008号公報には、チタンのハロゲン化物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-・ナッタ触媒を用いてプロピレンと分岐1,4-ジエン共重合体やプロピレン、エチレン、分岐1,4-ジエン共重合体を製造する方法が記載されている。

また、特開昭59-

155426号公報には、チタンのハロゲン化物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-・ナッタ触媒を用いて得られる不飽和結合を有するプロピレン系のブロック共重合体が開示されている。

【0004】

一方、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物は、助触媒、例えばアルミノキサンと共に使用して α -オレフィンを重合することによりポリ- α -オレフィンが製造できることが知られている。

【0005】

特開昭58-19309号公報には、

(シクロペンタジエニル)₂MeRHal

(ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁~C₆のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Halはハロゲンである)で表される遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒の存在下エチレンおよび/または α -オレフィンを重合または共重合させる方法が記載されている。

【0006】

特開昭60-

35008号公報には、少なくとも2種のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることにより幅広い分子量分布を有するポリ- α -

superior, but it has possessed deficiency that the adhesiveness, dyeing behavior is low.

【0003】

On one hand, attempt which introduces unsaturated bond in polymer chain with objective which improves these adhesiveness, dyeing behavior has done.

method which produces propylene and branch 1, 4- diene copolymer and propylene, ethylene, branch 1, 4- diene copolymer making use of so-called stereoregularity Ziegler-Natta catalyst which designates halide of titanium as main component is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-165907 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-55409 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 115008 disclosure .

In addition, block copolymer of propylenic which possesses unsaturated bond which is acquired making use of so-called stereoregularity Ziegler-Natta catalyst which designates halide of the titanium as main component is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-155426 disclosure .

【0004】

On one hand, cyclopentadienyl group, indenyl group, fluorenyl group, or with cocatalyst, for example aluminosilane using, poly α -olefin can produce transition metal compound, so-called metallocene compound which designates those derivative as ligand, is informed by polymerizing the α -olefin.

【0005】

In Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-19309 disclosure ,

(cyclopentadienyl) ₂ MeRHal

Under existing of catalyst which consists of transition metal compound and aluminosilane which are displayed with (Here, as for R with alkyl, halogen of cyclopentadienyl, C₁~C₆, as for Me with transition metal, as for Hal it is a halogen.) polymerization or copolymerization is done method which has been stated ethylene and/or α -olefin.

【0006】

poly α l which possesses broad molecular weight distribution by using metallocene compound of at least 2 kinds and catalyst which consists of aluminosilane it can produce α -olefin it is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-

オレフィンが製造できることが記載されている。

【0007】

特開昭61-

130314号公報には、立体的に固定したジルコン・キレート化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法が記載されている。

また、同公報には、遷移金属化合物としてエチレン-ビス-(4、5、6、7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを使用することにより、アイソタクチック度の高いポリオレフィンが製造する方法が記載されている。

特開昭64-

66124号公報には、珪素で架橋したシクロペンタジエニル化合物を配位子とする遷移金属化合物およびアルミノキサンを有効成分とする立体規則性オレフィン重合体製造用触媒が開示されている。

【0008】

		特開平2-41303号公報には、下記式
		In Japan Unexamined

35008 disclosure .

[0007]

method which produces polyolefin making use of catalyst which consists of zircon * chelate compound and aluminoxane which are locked in steric is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 130 31 4 disclosure .

In addition, method which polyolefin where degree of isotactic is high by using ethylene-bis- (4, 5, 6 and 7 - tetrahydro -1- indenyl) zirconium dichloride as transition metal compound, produces is stated in same disclosure .

catalyst for stereoregularity olefin polymer manufacture which designates transition metal compound and aluminoxane which designate cyclopentadienyl compound which crosslinking is done to Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 66124 disclosure , with the silicon as ligand as active ingredient is disclosed.

[0008]

		Pat ent Pu bli cat ion He i 2 - 41 30 3 dis clo sur e, bel ow - me nti on ed sys te m
"R R"	(C p Cp	F n) C F F , N e C k p - m) M e C k R & a p o s ; R n)



たシクロペンタジエニル環であり;各 R_n は同一又は異なっているもよく、1~20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり;各 R

m は同一又は異なっているもよく、1~20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり; R は触媒に立体剛性をもたらすCp環の間の構造的架橋であり;Meは元素の周期律表の4b, 5b,又は6b族の金属であり;各Qは1~20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり; $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$;及び $1 \leq m \leq 4$ であり;及び R'_m は (CpR'_m) が (CpR_n) と立体的に相違しているように選択される、によって表記されるシンジオタクチックポリオレフィンを製造するために使用されるメタロセン触媒。

を一成分とする触媒を使用することによってシンジオタクティシティーの良好なポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0009】

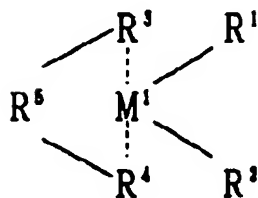
また、同公報には上記メタロセン化合物を2種以上使用することにより幅広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0010】

特開平2-274703号公報には、下記式(化1)

【0011】

【化1】



〔式中、 M^1 はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基、炭素原子数2~

It is with cyclopentadienyl ring; as for each R_n alike or different to be good, with the hydrocarbyl residue to which; each R'_m alike or different is good with hydrocarbyl residue which possesses 1 - 20 carbon atom, possesses 1 - 20 carbon atom; as for R with structural crosslinking between Cp ring which brings steric stiffness to catalyst; as for Me with 4 b, 5b, of Periodic Table of element or metal of Group 6b; As for each Q with hydrocarbyl residue or halogen which possesses 1 - 20 carbon atom: $0 \leq k \leq 3$; $0 \leq n \leq 4$; and $1 \leq m \leq 4$; and R'_m in order (CpR'_m) (CpR_n) with to be different to steric, is selected with $m \leq 4$, with the transcription metallocene catalyst, which is used in order to produce syndiotactic polyolefin which is done

Satisfactory polyolefin of syndiotacticity it can produce -olefin it is stated catalyst which is made one component is used by .

【0009】

In addition, syndiotactic polyolefin which possesses broad molecular weight distribution by 2 kinds or more using above-mentioned metallocene compound in same disclosure it can produce -olefin it is stated .

【0010】

In Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 274703 disclosure, below-mentioned Formula (Chemical Formula 1)

【0011】

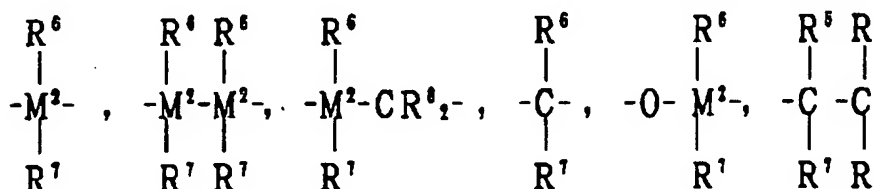
[Chemical Formula 1]

{In Formula, as for M^1 with titanium, zirconium, vanadium, niobium or tantalum, as for the R^1 and R^2 being mutually same, differing, it is possible to be, alkyl aryl group of aryl alkyl group, number of carbon atoms 7~40 of alkenyl group, number of carbon atoms 7~40 of aryloxy group, number of carbon atoms 2~10 of aryl group, number of carbon atoms 6~20 of alkoxy group, number of carbon atoms 6~20 of alkyl group, number of carbon atoms

0のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリー
ルアルキル基、炭素原子数7~40のアルキル
アリール基または炭素原子数8~40のアリー
ルアルケニル基を意味し、 R^3 および R^4
は異なっており、中心原子 M^1
と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核
-または多核炭化水素基を意味し、 R^5 は]

【0012】

【化2】



$=BR^6, =AlR^6, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO, =NR^6$
 $, =CO, =PR^6$ または $=P(O)R^6$
を意味し、その際 R^6, R^7 および R^8
は互いに同じでも異なってもよく、水素
原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアル
キル基、炭素原子数1~10のフルオロアル
キル基、炭素原子数6~10のフルオロアリー
ル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素
原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~1
0のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリー
ルアルキル基、炭素原子数8~40のアリー
ルアルケニル基または炭素原子数7~40のアル
キルアリール基を意味する。または、 R^6
および R^7 または R^6 および R^8
はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成
って環を形成し、そして M^2 は珪素
、ゲルマニウムまたは錫である。

〕で表される遷移金属成分およびアルミノキ
サンからなる触媒の存在下にオレフィンを重
合することにより高分子量のシンジオタクチ
ックポリオレフィンを製造する方法が記載さ
れている。

【0013】

また、特開平2-

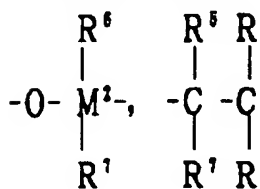
274704号公報には、同様のハフニウム化合物
を用いて高分子量のシンジオタクチックポリ
オレフィンを製造する方法が記載されている。

一方、上記のようないわゆるカミンスキー型
触媒の活性種が $[Cp_2MR]^+$ (ここで Cp'
 $=$ シクロペンタジエニル誘導体、 $M=Ti, Zr, Hf,$
 $R=$ アルキル)で表されるような遷移金属カチ
オンであることが示唆されて以来、アルミノ

1~10 of hydrogen atom, halogen atom, number of carbon
atoms 1~10 or aryl alkenyl group of number of carbon atoms
8~40 means, R^3 and R^4 differ, To mean single nucleus- or
multinuclei hydrocarbon group which can form sandwich
structure in center atom M^1 and simultaneous, as for R^5 }

【0012】

【Chemical Formula 2】



$=BR^6, =AlR^6, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO, =NR^6, =CO, =PR^6$
or $=P(O)R^6$ is meant, at that occasion R^6, R^7 and R^8 may be
being mutually same, differing, aryl alkenyl group of the aryl
alkyl group, number of carbon atoms 8~40 of alkenyl
group, number of carbon atoms 7~40 of alkoxy group,
number of carbon atoms 2~10 of aryl group, number of
carbon atoms 1~10 of fluoroalkyl group, number of carbon
atoms 6~20 of fluoroalkyl group, number of carbon atoms
6~10 of alkyl group, number of carbon atoms 1~10 of
hydrogen atom, halogen atom, number of carbon atoms
1~10 or alkyl aryl group of number of carbon atoms 7~40
mean or or, R^6 and R^7 or R^6 and R^8 atom which those connect
respectively and becoming simultaneous, form ring, and M^2 is
silicon and germanium or tin.

method which produces syndiotactic polyolefin of high
molecular weight) with by polymerizing olefin under existing
of catalyst which consists of transition metal component and
aluminosilane which are displayed is stated.

【0013】

In addition, method which produces syndiotactic polyolefin of
high molecular weight making use of similar hafnium
compound is stated in Japan Unexamined Patent Publication
Hei 2- 274704 disclosure .

On one hand, as description above active species of so-called
Kaminsky catalyst $\{Cp_2MR\}^+$, is kind of transition
metal cation which is displayed with (Here Cp'
 $=$ cyclopentadienyl derivative, $M=Ti, Zr, Hf, R=$ alkyl), since
being suggested, also catalyst system which does not

キサン類を助触媒としない触媒系もいくつか報告されている。

【0014】

Taube らは、J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988) に $[\text{Cp}_2 \text{ TiMe}(\text{THF})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (Me=メチル基、Ph=フェニル基)で表される化合物を用いてエチレン重合に成功している。

【0015】

Jordan らは、J. Am. Chem. Soc., 109, 4111 (1987) で、 $[\text{Cp}_2 \text{ ZrR}(\text{L})]^+$ (R=メチル基、ベンジル基、L=ルイス塩基)のようなジルコニウム錯体がエチレンを重合することを示している。

【0016】

特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報にはシクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物とからなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。

Zambelli らは、Macromolecules, 22, 2186 (1989)

に、シクロペンタジエンの誘導体を配位子とするジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムとを組み合わせた触媒により、アイソタクチックポリプロピレンが製造できることを報告している。

特開平3-

179005号公報には、a)メタロセン化合物、b)アルミニウムアルキル、およびc)ルイス酸からなるオレフィン重合用触媒が開示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

上記のようなチーグラ-ナッタ型触媒を用いて不飽和結合を有するプロピレン系共重合を製造する方法は、共重合効率が悪く、生成ポリマー中に不飽和結合を導入するためには大量のジエンモノマーを重合系内に導入する必要がある。

そのうえ、得られる共重合体は分子量分布が広く、透明性、力学物性に劣っていた。

【0018】

designate aluminosilane as cocatalyst is reported several.

【0014】

Taube and others has succeeded in ethylene polymerization $\{\text{Cp}_2 \text{ TiMe}(\text{THF})\}^+ [\text{BPh}_4]^-$ making use of compound which is displayed with (Me=methyl group, Ph=phenyl group) to J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988).

【0015】

Journal of the American Chemical Society (0002 - 7863, JACSAT), with 109 and 4111 (1987), $\{\text{Cp}_2 \text{ ZrR}(\text{L})\}^+$ zirconium complex like (R=methyl group, benzyl group, L=Lewis base) polymerizes ethylene has shown Jordan and others.

【0016】

In Japanese Publication of International Patent Application 1-501950 disclosure, Japanese Publication of International Patent Application 1-502036 disclosure cyclopentadienyl metal compound and cyclopentadienyl metal cation method which polymerizes the olefin making use of catalyst which consists of ionic compound which can be stabilized is stated.

Macromolecules (0024 - 9297, MAMOBX), isotactic polypropylene can produce Zambelli and others, has reported to 22 and 2186 (1989), with catalyst which combines zirconium compound and trimethyl aluminum and fluoro dimethyl aluminum which designate derivative of cyclopentadiene as ligand.

Catalyst for olefin polymerization which consists of a)metallocene compound, b)aluminum alkyl, and c)Lewis acid is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-179005 disclosure.

【0017】

【Problems to be Solved by the Invention】

In order as for method which produces propylenic copolymerization which possesses unsaturated bond as description above making use of the Ziegler-Natta catalyst, also polymerization efficiency is bad, to introduce unsaturated bond in produced polymer it is necessary to introduce diene comonomer of large scale into polymerization system.

On that, copolymer which is acquired molecular weight distribution was wide, was inferior to transparency, dynamic property.

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決し、優れた物性を有するアイソタクチックプロピレン-ジエン共重合体を効率よく製造する方法について鋭意検討した結果、特定の触媒の存在下プロピレンとジエン化合物とを共重合させることにより、前述の目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0019】

すなわち本発明は、プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01~30モル%であり、135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体を提供し、さらに本発明は、

(A)シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

(B)助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする前記新規プロピレン系共重合体の製造方法である。

【0020】

本発明の新規プロピレン系共重合体は、プロピレンと0.01~30モル%、好ましくは0.1~20モル%含有率の少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなる。

実質的にアイソタクチック構造を有するプロピレン系共重合体である。

【0021】

また、本発明の新規プロピレン系共重合体は、¹³C-NMRで測定したメチル基のアイソタクチックペンタッド連鎖分率が0.5以上、好ましくは0.6以上であり、135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]

[Means to Solve the Problems]

these inventors solves above-mentioned problem. aforementioned objective is achieved result of diligent investigation, by under existing of specific catalyst copolymerizing propylene and diene compound concerning method which produces isotactic propylene-diene copolymer which possesses property which is superiorefficiently, to discover, completing this invention it reached point of.

[0019]

Namely isotactic pentad content where this invention consisted of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of propylene and at least one kind, and alkadiene which possesses one internal double bond measured with ¹³C-nmr being 0.5 or greater, content of theabove-mentioned alkadiene with 0.01 - 30 mole %, intrinsic viscosity [η] which wasmeasured with tetralin solution of 135 deg C with 0.01 - 10 dl/g, To offer novel propylene-based copolymer where molecular weight degree of dispersal (Mw/Mn) which was measured with the gel * permeation * chromatography (GPC) is and 1.5 - 4.0 makes feature. furthermore as for this invention,

transition metal compound of Periodic Table Group 4 which designates (A) cyclopentadienyl group, indenyl group, fluorenyl group, or those derivative as ligand

(B) cocatalyst

Under existing of catalyst which consists of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of propylene and at least one kind and alkadiene which possesses one internal double bond are copolymerized are manufacturing method of aforementioned novel propylene-based copolymer which is made feature.

[0020]

novel propylene-based copolymer of this invention consists of terminal double bond of one of carbon number 6~25 of at least one kind of propylene and 0.01 - 30 mole %, preferably 0.1~20 mole % content and alkadiene whichpossesses one internal double bond.

It is a propylene-based copolymer which substantially possesses isotactic structure.

[0021]

In addition, as for novel propylene-based copolymer of this invention, isotactic pentad linkage content of methyl group which was measured with ¹³C-nmr being 0.5 or greater, preferably 0.6 or greater, as for intrinsic viscosity [η]which was measured with tetralin solution of 135 deg C molecular weight degree of dispersal (Mw/Mn) which

〕は0.01~10dl/g、好ましくは0.1~10dl/gの値を持ち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0、好ましくは2.0~3.5の値を持つ。

【0022】

本発明の新規プロピレン系共重合体は、前記示したような(A)シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物、および(B)助触媒からなる触媒の存在下プロピレンとアルカジエンとを共重合させることにより製造できる。

【0023】

本発明において(A)成分として使用される遷移金属化合物は、実質的にアイソタクチック構造のポリプロピレンを与えることのできるメタロセン化合物である。

そのようなメタロセン化合物は、例えば、特開昭61-130314号公報、特開平1-

197490号公報、特開平1-

203409号公報、特開平1-

275608号公報、特開平1-

301704号公報、特開平2-

131488号公報、特開平3-

12406号公報、特開平3-

12407号公報などに記載されているような公知の化合物を挙げることができる。

より具体的には、例えば、エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等のジルコニウム化合物の他に同様のハフニウム化合物を挙げることができる。

【0024】

遷移金属化合物とともに使用される助触媒としては、先に述べたようなメタロセン化合物とともに使用されている公知の助触媒を本発明の共重合の際にも使用することができる。

was measured with gel * permeation * chromatography (GPC) with value of 0.01 - 10 dl/g, preferably 0.1~10 dl/g, 1.5 - 4.0, has value of preferably 2.0~3.5.

[0022]

It can produce novel propylene-based copolymer of this invention, description above transition metal compound, of Periodic Table Group 4 which designates (A) cyclopentadienyl group, indenyl group, fluorenyl group, or those kind of derivative which is shown as ligand and by under existing of catalyst which consists of (B) cocatalyst copolymerizing propylene and alkadiene.

[0023]

Regarding to this invention, as for transition metal compound which is used as (A) component, it is a metallocene compound which substantially can give polypropylene of the isotactic structure.

That kind of metallocene compound, can list compound of kind of public knowledge which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-130314 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-197490 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-203409 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-275608 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-301704 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-131488 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-12406 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-12407 disclosure etc.

More concretely, similar hafnium compound to other than for example ethylene bis (1-indenyl) zirconium dichloride, ethylene bis (4, 5, 6 and 7-tetrahydro-1-indenyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (1-indenyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (methyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride or other zirconium compound can be listed.

[0024]

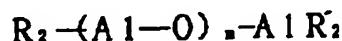
With kind of metallocene compound which is expressed before with transition metal compound as the cocatalyst which is used, cocatalyst of public knowledge which is used can be used even case of copolymerization of this invention.

そのような助触媒としては例えば、公知のアルミノキサンその他に、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報に記載されているようなイオン性の化合物、特開平3-179005号公報に記載されているようなアルミニウムアルキルおよびルイス酸からなる助触媒を挙げることができる。

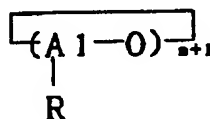
アルミノキサン類としては一般式

【0025】

【化3】



および/または



(ここでRは炭素数1~3の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で表される化合物であり、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。

上記アルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【0026】

本発明において上記遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~10000モル倍、通常50~10000モル倍である。

本発明において共重合の際プロピレンとともに供給されるアルカジエンは炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンであり、その中でも分岐状アルカジエンがプロピレンとの共重合性が良好で好適に利用される。

そのような好適なアルカジエンの具体例としては、例えば4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、2-メチル-2,7-

cocatalyst which consists of aluminum alkyl and kind of Lewis acid which are stated in kind of ionic compound, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 179005 disclosure which is stated in Japanese Publication of International Patent Application 1- 501950 disclosure, Japanese Publication of International Patent Application 1- 502036 disclosure can be listed to other than aluminosilane of for example public knowledge, as that kind of cocatalyst.

As aluminosilane General Formula

【0025】

[Chemical Formula 3]

With compound which is displayed with (As for R as for hydrocarbon group, n of carbon number 1~3 integer of 2 or more is shown here.), n those of 5 or greater, preferably 10 or more is utilized with methyl aluminosilane where especially R is the methyl group.

Somewhat alkyl aluminum compound having mixed to above-mentioned aluminosilane, it does not become inconvenient.

【0026】

Regarding to this invention, they are 10 - 10000 molar multiple, usually 50 - 10000 molar multiple as portion used of aluminosilane for above-mentioned transition metal compound.

Regarding to this invention, case of copolymerization with propylene, alkadiene which is supplied is utilized with terminal double bond of one of carbon number 6~25 and alkadiene which possesses one internal double bond, even among those branched alkadiene copolymerizability of propylene being satisfactory, ideally.

As embodiment of that kind of preferred alkadiene, you can list for example 4- methyl-1, 4- hexadiene, 5-methyl-1, 4- hexadiene, 2- methyl-2,7-octadiene etc.

オクタジエンなどが挙げられる。

これらのアルカジエンの使用量としては目的とする共重合体中のアルカジエン含有率によって異なるが、通常、プロピレンの1/10000~1/10である。

【0027】

本発明の方法で行われる重合方法および重合条件については特に制限はなく α -オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性炭化水素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性炭化水素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用でき、重合温度としては100~200 deg C、重合圧力としては常圧~100kg/cm²で行うのが一般的である。

好ましくは-50~100 deg C、常圧~50kg/cm²である。

【0028】

本発明における触媒成分の処理あるいは重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

【0029】

本発明においては、プロピレンの単独重合のみならず、実質的にシンジオタクチック構造を有する限り、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のエチレンまたは α -オレフィンとの共重合体を製造する際にも利用できる。

【0030】

本発明による共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有しているので、これに例えば特開昭57-57726、特開昭57-59934号公報に開示されているようなポリマー反応による極性基を有するポリマーの合成、EPDMで行われているような架橋反応に利用することができ、特に高分子量の共重合体が容易に得られるので優れた物性のポリマーが得られ、工業的に価値が高い。

【0031】

It differs in alkadiene content in copolymer which is made objective as the amount used of these alkadiene, but usually, propylene 1/10000 - 1/10 is.

【0027】

It can use known method where concerning polymerization method and polymerization condition which are done with method of this invention solvent polymerization method, where there is no special restriction and the α -olefin is done with the polymerization, uses inert hydrocarbon solvent or be able to utilize also massive polymerization method, vapor phase polymerization method where inert hydrocarbon solvent does not exist substantially, as polymerization temperature it is general to do with ambient pressure~100 kg/cm², - as 100 - 200 deg C, polymerization pressure.

It is a preferably -50~100 deg C, ambient pressure~50 kg/cm².

【0028】

You can use also benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon for other than for example butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane, decane, cyclopentane, cyclohexane or other saturated hydrocarbon, as hydrocarbon media which is used at time of treatment or polymerization of catalyst component in this invention.

【0029】

Regarding to this invention, if homopolymerization of propylene furthermore, it possesses syndiotactic structure substantially, when for example ethylene and propylene, propylene and 1-butene or other carbon number 2~25 extent the ethylene or the α -olefin producing copolymer even, it can utilize.

【0030】

Because with this invention copolymer has had unsaturated bond in molecular chain, it utilizes in kind of crosslinking reaction which is done with synthesis and the EPDM of polymer which possesses polar group with polymer kind of reaction which in this is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-57726, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-59934 disclosure it to be possible, because copolymer of especially high molecular weight is acquired easily, polymer of property which is superior is acquired, value is high in industrially.

【0031】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

充分窒素置換した1.5リットルのオートクレーブに特開昭61-130314号公報記載の方法により合成したエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド3.0mgおよび東ソー・アクゾ社製メチルアルミノキサン(重合度17.7)0.8gを装入し、さらに液体プロピレン0.75lおよび特開昭60-89436号公報記載の方法により合成したメチル-1,4-ヘキサジエン21.9g加えた。

40 deg Cで1時間重合を行った後、得られたポリマーをヘプタンで洗浄、乾燥することにより77.5gのプロピレン-ジエンコポリマーを得た。

このコポリマーの135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 $[\eta]$ と略記する)は0.18dl/g、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)は2.7であった。

¹³C-NMRで求めたアイソタクチックペンタッド分率は0.811、¹H-NMR測定で、ベンゼン-d₆を溶媒としテトラメチルシランを基準として5.0~5.2ppmに観測されるピーク強度より求めたジエン含有率は1.1モル%であった。

【0032】

実施例2

メチル-1,4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2,7-オクタジエン(シェル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。

得られたコポリマーは61.4g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.20dl/g、Mw/Mnは2.6、アイソタクチックペンタッド分率は0.820、ジエン含有率は0.4モル%であった。

【0033】

実施例3

エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)

[Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example .

Working Example 1

ethylene bis (1 -indenyl) zirconium dichloride 3.0 mg and Tosoh Akzo Corp. (DB 69-076-7637) supplied methyl aluminoxane which are synthesized with method which in autoclave of 1.5 liter which satisfactory nitrogen substitution are done is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 130 31 4 disclosure (degree of polymerization 17.7) it loaded 0.8 g, methyl-1, 4- hexadiene 21.9g which is synthesized furthermore with method which is stated in liquid propylene 0.75l and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-89436 disclosure it added.

After doing 1 hour polymerization with 40 deg C, with heptane washing and propylene-diene copolymer of 77.5 g was acquired by dries polymer which is acquired.

As for intrinsic viscosity (Below $[\eta]$ with you briefly describe.) which was measured with tetralin solution of 135 deg C of this copolymer molecular weight degree of dispersal (Mw/Mn) which was measured with 0.18 dl/g, gel * permeation * chromatography (GPC) was 2.7.

Is observed to 5.0 - 5.2 ppm diene content which was sought was 1.1 mole % from peak intensity where isotactic pentad content which was sought with ¹³C-nmr 0.811 and ¹H-nmr with measurement, designates benzene-d₆ as solvent and with tetramethylsilane as standard.

【0032】

Working Example 2

Other than 2 -methyl-2,7-octadiene (Shell Chemical Co. make) using 22.4 g in place of methyl-1, 4- hexadiene, you polymerized with as similar to Working Example 1.

As for copolymer which it acquires as for $[\eta]$ of this copolymer of 61.4 g, as for 0.20 dl/g, Mw/Mn 2.6, as for isotactic pentad content 0.820, as for diene content they were 0.4 mole %.

【0033】

Working Example 3

Other than using dimethyl silylene bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride 2.0 mg in place of ethylene bis (1 -indenyl) zirconium dichloride, you polymerized with as similar to Working Example 1.

ジルコニウムジクロリド2.0mgを使用した以外は実施例1と同様にして重合を行った。

得られたポリマーは94.6g、このポリマーの $[\eta]$ は0.84dl/g、Mw/Mnは2.8、アイソタクチックペンタッド分率は0.937であった。

ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0034】

実施例4

メチル-1,4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2,7-オクタジエン(シェル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例3と同様にして重合を行った。

得られたコポリマーは107.2g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.77dl/g、Mw/Mnは2.7、アイソタクチックペンタッド分率は0.905、ジエン含有率は1.7モル%であった。

【0035】

実施例5

用いるメチル-1,4-ヘキサジエンの量を7.3gとした以外は実施例3と同様にして重合を行った。

得られたポリマーは89.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.97dl/g、Mw/Mnは2.4、アイソタクチックペンタッド分率は0.956、ジエン含有率は0.3モル%であった。

【0036】

実施例6

用いる2-メチル-2,7-オクタジエンの量を7.5gとした以外は実施例4と同様にして重合を行った。

得られたポリマーは114.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.96dl/g、Mw/Mnは2.3、アイソタクチックペンタッド分率は0.932、ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0037】

比較例1

固体触媒成分の調製

塩化マグネシウム20g、フタル酸ジイソブチル6ml、四塩化チタン7mlを振動ミルを用いて40時間共粉碎した後、沸騰トルエンにて処理することにより固体触媒成分を得た。

【0038】

As for polymer which it acquires as for $[\eta]$ of this polymer of 94.6 g, as for 0.84 dl/g, Mw/Mn 2.8, as for isotactic pentad content 0.937 was.

diene content was 0.9 mole %.

[0034]

Working Example 4

Other than 2-methyl-2,7-octadiene (Shell Chemical Co. make) using 22.4 g in place of methyl-1, 4-hexadiene, youpolymerized with as similar to Working Example 3.

As for copolymer which it acquires as for $[\eta]$ of this copolymer of 107.2 g, as for 0.77 dl/g, Mw/Mn 2.7, as for isotactic pentad content 0.905, as for the diene content they were 1.7 mole %.

[0035]

Working Example 5

Other than designating quantity of methyl-1, 4-hexadiene which it uses as 7.3 g you polymerized with as similar to Working Example 3.

As for polymer which it acquires as for $[\eta]$ of this polymer of 89.2 g, as for 0.97 dl/g, Mw/Mn 2.4, as for isotactic pentad content 0.956, as for diene content they were 0.3 mole %.

[0036]

Working Example 6

Other than 2-methyl-2,7-octadiene where it uses designate quantity as 7.5 g you polymerized with as similar to Working Example 4.

As for polymer which it acquires as for $[\eta]$ of this polymer of 114.2 g, as for 0.96 dl/g, Mw/Mn 2.3, as for isotactic pentad content 0.932, as for the diene content they were 0.9 mole %.

[0037]

Comparative Example 1

Manufacturing solid catalyst component

magnesium chloride 20g, diisobutyl phthalate 6 ml, titanium tetrachloride 7 ml making use of vibrating mill solid catalyst component was acquired 40 hour cogrinding after doing, by treating with boiling toluene.

[0038]

重合

上記調製した固体触媒成分10mg、ジフェニルジメトキシシラン0.03ml、トリエチルアルミニウム0.1mlを触媒として使用した以外は実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。

しかしながら、生成ポリマーを¹H-NMR測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

【0039】

比較例2

触媒として、丸紅ソルベイ社製三塩化チタン50mgおよびジエチルアルミニウムクロリド27mgを使用した以外実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。

しかしながら、生成ポリマーを¹H-NMR測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

【0040】

【発明の効果】

本発明の方法を実施することにより、効率良くポリマー中に不飽和結合を有するポリプロピレン系共重合体を得ることができる。

また、本発明の共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有するため、ポリマー中の不飽和結合を変性する公知の方法によって性質の改良されたポリマーを得ることができる。

Polymerization

Description above other than using solid catalyst component 10 mg, biphenyl dimethoxy silane 0.03 ml, triethyl aluminum 0.1 ml which is manufactured as catalyst, copolymerization with propylene and the methyl-1, 4-hexadiene was tried with as similar to Working Example 1.

But, result <sup> 1H-nmr of measuring produced polymer did not observe the peak which assignment is done in unsaturated bond.

[0039]

Comparative Example 2

Copolymerization with propylene and methyl-1, 4-hexadiene was tried as catalyst, other than using Marubeni Solvay supplied titanium trichloride 50 mg and diethyl aluminum chloride 27 mg, to similar to Working Example 1.

But, result <sup> 1H-nmr of measuring produced polymer did not observe the peak which assignment is done in unsaturated bond.

[0040]

[Effects of the Invention]

polypropylene type copolymer which possesses unsaturated bond efficiently in polymer by executing method of this invention, can be acquired.

In addition, copolymer of this invention in order to possess unsaturated bond in molecular chain, can acquire polymer where property is improved with the known method which unsaturated bond in polymer modified is done.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-25357

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 F 210/06	M J H	9053-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		
10/06				

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-275457

(22) 出願日 平成3年(1991)10月23日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 井上 則英

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 神野 政弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 潮村 哲之助

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規なプロピレン系共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01～30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01～10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5～4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体およびその製造方法。

【効果】 このプロピレン系共重合体は容易に変性できるため種々の用途に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01～30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子重量分散度(Mw/Mn)が1.5～4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体。

【請求項2】 (A) シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

(B) 助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の新規プロピレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規プロピレン系共重合体およびその製造方法に関する。詳しくはプロピレンと特定のアルカジエンとの共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 ポリプロピレン、特にアイソタクチックポリプロピレンはその優れた性質のために多くの用途に使用されているが、接着性、染色性が低いという欠点を有している。

【0003】 一方、これらの接着性、染色性を改良する目的でポリマー鎖中に不飽和結合を導入する試みがなされている。特開昭55-165907号公報、特開昭56-55409号公報、特開昭62-115008号公報には、チタンのハロゲン化合物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-ナック触媒を用いてプロピレンと分岐1,4-ジエン共重合体やプロピレン、エチレン、分岐1,4-ジエン共重合体を製造する方法が記載されている。また、特開昭59-155426号公報には、チタンのハロゲン化合物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-ナック触媒を用いて得られる不飽和結合を有するプロピレン系のブロック共重合体が開示されている。

【0004】 一方、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物は、助触媒、例えばアルミノキサンと共に使用して α -オレフィンを重合することによりポリ- α -オレフィンが製造できることが知られている。

【0005】 特開昭58-19309号公報には、

(シクロペンタジエニル) MeRHa1

(ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁～C₆のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Ha1はハロゲンである) で表される遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒の存在下エチレンおよび/または α -オレフィンを重合または共重合させる方法が記載されている。

【0006】 特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることにより幅広い分子量分布を有するポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0007】 特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン・キレート化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法が記載されている。また、同公報には、遷移金属化合物としてエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドを使用することにより、アイソタクチック度の高いポリオレフィンが製造する方法が記載されている。特開昭64-66124号公報には、珪素で架橋したシクロペンタジエニル化合物を配位子とする遷移金属化合物およびアルミノキサンを有効成分とする立体規則性オレフィン重合体製造用触媒が開示されている。

【0008】 特開平2-41303号公報には、下記式

$\text{R}''(\text{CpR}')(\text{CpR}')\text{MeQ}_n$

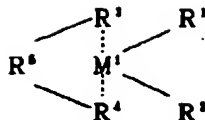
(但し、各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり;各R₁は同一又は異なっているもよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり;各R'₁は同一又は異なっているもよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり;R''は触媒に立体剛性をもたらすCp環の間の構造的架橋であり;Meは元素の周期律表の4b,5b,又は6b族の金属であり;各Qは1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり;0≤k≤3;0≤n≤4;及び1≤m≤4であり;及びR'₁は(CpR'₁)が(CpR₁)と立体的に相違しているように選択される、によって表記されるシンジオタクチックポリオレフィンを製造するために使用されるメタロセン触媒。を一成分とする触媒を使用することによってシンジオタクティシティーの良好なポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0009】 また、同公報には上記メタロセン化合物を2種以上使用することにより幅広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0010】 特開平2-274703号公報には、下記式(化1)

【0011】

【化1】

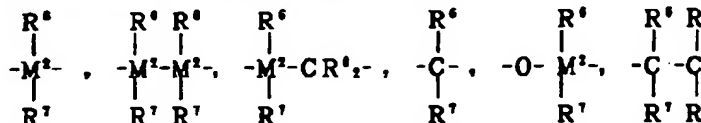


〔式中、 M^1 はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリール

*ーアルアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基または炭素原子数8～40のアリールアルケニル基を意味し、 R^3 および R^4 は異なっており、中心原子 M^1 と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核—または多核炭化水素基を意味し、 R^5 は

【0012】

【化2】



= BR^5 , = AlR^5 , - $Ge-$, - $Sn-$, - $O-$, - $S-$, = SO , = SO , = NR^5 , = CO , = PR^5 または = $P(O)R^5$ を意味し、その際 R^5 , R^7 および R^8 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基を意味するかまたは、 R^5 および R^7 または R^8 および R^8 はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成し、そして M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。) で表される遷移金属成分およびアルミノキサンからなる触媒の存在下にオレフィンを重合することにより高分子量のシンジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載されている。

【0013】また、特開平2-274704号公報には、同様のハフニウム化合物を用いて高分子量のシンジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載されている。一方、上記のようないわゆるカミンスキー型触媒の活性種が $[Cp^1_2MR]^+$ (ここで Cp^1 = シクロペンタジエニル誘導体、 $M=Ti, Zr, Hf$, R = アルキル) で表されるような遷移金属カチオンであることが示唆されて以来、アルミノキサン類を助触媒としな

い触媒系もいくつか報告されている。
【0014】Taubé らは、J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988) に $[Cp^1_2TiMe(THF)]^+$ (RPh) $^-$ (Me = メチル基、 Ph = フェニル基) で表される化合物を用いてエチレン重合に成功している。

【0015】Jordan らは、J. Am. Chem. Soc., 109, 41

11 (1987) で、 $[Cp^1_2ZrR(L)]^+$ (R = メチル基、ベンジル基、 L = リイス塩基) のようなジルコニウム錯体がエチレンを重合することを示している。

【0016】特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報にはシクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物とからなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。Zambelli らは、Macromolecules, 22, 2186 (1989) に、シクロペンタジエンの誘導体を配位子とするジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムとを組み合わせた触媒により、アイソタクチックポリプロピレンが製造できることを報告している。特開平3-179005号公報には、a) メタロセン化合物、b) アルミニウムアルキル、および c) リイス酸からなるオレフィン重合用触媒が開示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなチーグラ-ナック型触媒を用いて不飽和結合を有するプロピレン系共重合を製造する方法は、共重合効率が悪く、生成ポリマー中に不飽和結合を導入するためには大量のジエンモノマーを重合系内に導入する必要がある。そのうえ、得られる共重合体は分子量分布が広く、透明性、力学物性に劣っていた。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決し、優れた物性を有するアイソタクチックプロピレン-ジエン共重合体を効率よく製造する方法について鋭意検討した結果、特定の触媒の存在下プロピレンとジエン化合物とを共重合させることにより、前述の目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち本発明は、プロピレンおよび少な

くとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01~30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度〔η〕が0.01~10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体を提供し、さらに本発明は、

(A) シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

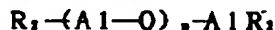
(B) 助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする前記新規プロピレン系共重合体の製造方法である。

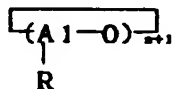
【0020】本発明の新規プロピレン系共重合体は、プロピレンと0.01~30モル%、好ましくは0.1~20モル%含有率の少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなる。実質的にアイソタクチック構造を有するプロピレン系共重合体である。

【0021】また、本発明の新規プロピレン系共重合体は、¹³C-NMRで測定したメチル基のアイソタクチックペンタッド連鎖分率が0.5以上、好ましくは0.6以上であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度〔η〕は0.01~10dl/g、好ましくは0.1~10dl/gの値を持ち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0、好ましくは2.0~3.5の値を持つ。

【0022】本発明の新規プロピレン系共重合体は、前記示したような(A)シクロペンタジエニル基、インデニル



および/または



(ここでRは炭素数1~3の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で表される化合物であり、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好まし

*ニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物、および(B)助触媒からなる触媒の存在下プロピレンとアルカジエンとを共重合させることにより製造できる。

【0023】本発明において(A)成分として使用される遷移金属化合物は、実質的にアイソタクチック構造のポリプロピレンを与えることのできるメタロセン化合物である。そのようなメタロセン化合物は、例えば、特開昭61-130314号公報、特開平1-197490号公報、特開平1-203409号公報、特開平1-275608号公報、特開平1-301704号公報、特開平2-131488号公報、特開平3-12406号公報、特開平3-12407号公報などに記載されているような公知の化合物を挙げることができる。より具体的には、例えば、エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等のジルコニウム化合物の他に同様のハフニウム化合物を挙げることができる。

【0024】遷移金属化合物とともに使用される助触媒としては、先に述べたようなメタロセン化合物とともに使用されている公知の助触媒を本発明の共重合の際にも使用することができる。そのような助触媒としては例えば、公知のアルミノキサンの他に、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報に記載されているようなイオン性の化合物、特開平3-179005号公報に記載されているようなアルミニウムアルキルおよびルイス酸からなる助触媒を挙げることができる。アルミノキサン類としては一般式

【0025】

【化3】

くは10以上のものが利用される。上記アルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【0026】本発明において上記遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~10000モル倍、通常50~10000モル倍である。本発明において共重合の際プロピレンとともに供給されるアルカジエンは炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンであり、その中でも分岐状アルカジエンがプロピレンとの共重合性が良好で好適に利用される。そのような好適なアルカジエンの具体例としては、例えば4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、2-メチル-2, 7-オクタジエンなどが挙げられる。これらのアルカジエンの使用量としては目的とする共重合体中のアルカジエン含有率によって異なるが、通常、プロピレンの1/10000~1/10である。

【0027】本発明の方法で行われる重合方法および重合条件については特に制限はなく α -オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性化炭化水素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性化炭化水素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用でき、重合程度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100 kg/cm²で行うのが一般的である。好ましくは-50~100℃、常圧~50 kg/cm²である。

【0028】本発明における触媒成分の処理あるいは重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

【0029】本発明においては、プロピレンの単独重合のみならず、実質的にシンジオタクチック構造を有する限り、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のエチレンまたは α -オレフィンとの共重合体を製造する際にも利用できる。

【0030】本発明による共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有しているため、これに例えば特開昭57-57726、特開昭57-59934号公報に開示されているようなポリマー反応による極性基を有するポリマーの合成、EPDMで行われているような架橋反応に利用することができ、特に高分子量の共重合体が容易に得られるので優れた物性のポリマーが得られ、工業的に価値が高い。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

充分窒素置換した1.5リットルのオートクレーブに特開昭61-130314号公報記載の方法により合成したエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド3.0mgおよび東ソー・アクゾ社製メチルアルミノ

キサン(重合度17.7)0.8gを装入し、さらに液体プロピレン0.75lおよび特開昭60-89436号公報記載の方法により合成したメチル-1, 4-ヘキサジエン21.9gを加えた。40℃で1時間重合を行った後、得られたポリマーをヘプタンで洗浄、乾燥することにより77.5gのプロピレン-ジエンコポリマーを得た。このコポリマーの135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 $[\eta]$ と略記する)は0.18 dl/g、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)は2.7であった。¹³C-NMRで求めたアイソタクチックペンタッド分率は0.811、¹H-NMR測定で、ベンゼン-d₆を溶媒としテトラメチルシランを基準として5.0~5.2 ppmに観測されるピーク強度より求めたジエン含有率は1.1モル%であった。

【0032】実施例2

メチル-1, 4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2, 7-オクタジエン(シエル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたコポリマーは61.4g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.20 dl/g、Mw/Mnは2.6、アイソタクチックペンタッド分率は0.820、ジエン含有率は0.4モル%であった。

【0033】実施例3

エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド2.0mgを使用した以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたポリマーは94.6g、このポリマーの $[\eta]$ は0.84 dl/g、Mw/Mnは2.8、アイソタクチックペンタッド分率は0.937であった。ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0034】実施例4

メチル-1, 4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2, 7-オクタジエン(シエル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例3と同様にして重合を行った。得られたコポリマーは107.2g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.77 dl/g、Mw/Mnは2.7、アイソタクチックペンタッド分率は0.905、ジエン含有率は1.7モル%であった。

【0035】実施例5

用いるメチル-1, 4-ヘキサジエンの量を7.3gとした以外は実施例3と同様にして重合を行った。得られたポリマーは89.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.97 dl/g、Mw/Mnは2.4、アイソタクチックペンタッド分率は0.956、ジエン含有率は0.3モル%であった。

【0036】実施例6

用いる2-メチル-2, 7-オクタジエンの量を7.5gとした以外は実施例4と同様にして重合を行った。得

られたポリマーは114.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.96dl/g、 M_w/M_n は2.3、アイソタクチックペンタッド分率は0.932、ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0037】比較例1

固体触媒成分の調製

塩化マグネシウム20g、フタル酸ジイソブチル6ml、四塩化チタン7mlを振動ミルを用いて40時間共粉砕した後、沸騰トルエンにて処理することにより固体触媒成分を得た。

【0038】重合

上記調製した固体触媒成分10mg、ジフェニルジメトキシシラン0.03ml、トリエチルアルミニウム0.1mlを触媒として使用した以外は実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。しかしながら、生成ポリマーを $^1\text{H-NMR}$

R測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

【0039】比較例2

触媒として、丸紅ソルベイ社製三塩化チタン50mgおよびジエチルアルミニウムクロリド27mgを使用した以外実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。しかしながら、生成ポリマーを $^1\text{H-NMR}$ 測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

10 【0040】

【発明の効果】本発明の方法を実施することにより、効率良くポリマー中に不飽和結合を有するポリプロピレン系共重合体を得ることができる。また、本発明の共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有するため、ポリマー中の不飽和結合を変性する公知の方法によって性質の改良されたポリマーを得ることができる。